

NATIONAL REFERENCE LIBRARY  
OF SCIENCE AND INVENTION

6 JAN 1970

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No.

6 9 0 8 7 7 9

Klasse 23 b 7 o 8 (124 ba 25 o 2).

NEDERLAND

Int. Cl. C 07 c 7/12 // C 07c9/14; C 10 g 25/04.

Indieningsdatum: 9 juni 1969,  
24 uur.

Datum van terinzagelegging: 12 december 1969.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en tekening(en), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend.

Aanvrager: Texaco Development Corporation  
te New York, New York - Verenigde Staten van Amerika

Gemachtigde: Ir. W.P.M.M. van Gennip - Octrooibureau Bartels  
Surinamestraat 11 - 's-Gravenhage

Ingeroepen recht van voorrang: 10 juni 1968 - Verenigde Staten van  
Amerika - No. 735,752

Korte aanduiding: Werkwijze voor het scheiden van koolwaterstoffen.

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het afscheiden van koolwaterstoffen met rechte keten uit zware aardoliefracties, welke in het gasolie-traject koken. Uit het Amerikaanse octrooischrift no. 3 373 103 is bekend, dat koolwaterstoffen met rechte keten kunnen worden afgescheiden uit aardoliefracties, welke deze koolwaterstoffen gemengd met die met niet rechte keten bevatten, met behulp van een behandelingswijze, welke de trappen van adsorptie, zuivering en desorptie omvat, die onder hoge temperaturen en drukken worden uitgevoerd.

10 De werkwijze volgens de uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op het afscheiden en winnen van hoogmoleculaire koolwaterstoffen met rechte keten uit zware aardoliefracties, zoals in het gebied van zware petroleum en gasolie kokende fracties.

6 9 0 8 7 7 9

De werkwijze volgens de uitvinding, omvat een adsorptietrap bij een hoge temperatuur en superatmosferische druk uitgevoerd, waarbij de verdampte aardoliefractie in een adsorptiezone, welke een bed van een selectief moleculaire zeef-adsorptiemiddel van de type 5 Å structuur bevat, in contact wordt gebracht, waardoor verzadiging van de poriën van de moleculaire zeef met de in het bed geleide koolwaterstoffen met rechte keten wordt verkregen en de adsorptietrap wordt beëindigd wanneer het adsorptievat een overmaat aan koolwaterstoffen met rechte keten van 0,5 tot 15 % bevat; de adsorptietrap wordt gevolgd door een drukaflatingstrap, waarbij de adsorptiedruk wordt verlaagd tot een waarde, welke niet onder de atmosferische druk ligt, waarna het adsorptiemiddel in een zuiveringstrap in contact wordt gebracht met een uit koolwaterstoffen met rechte keten bestaand zuiveringsgas in de dampfase, ter verwijdering van aan het oppervlak ge-adsorbeerde en in de holle ruimten van het bed aanwezige koolwaterstoffen hieruit, terwijl na het beëindigen van de zuiveringstrap een weer onder druk brengen volgt, waardoor een hogere druk aan de adsorptiedruk in het adsorptievat wordt verkregen, een desorptietrap, waarbij de in de poriën geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten in de dampfase worden gedesorbeerd welke koolwaterstoffen een moleculair gewicht hebben, dat kleiner is dan het moleculair gewicht van de lichtste koolwaterstof met rechte keten van de geadsorbeerde koolwaterstoffen, terwijl de desorptietrap wordt beëindigd, wanneer ongeveer 50 tot 70 % van de in de poriën geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit de moleculaire zeef zijn gedesorbeerd, waarop een drukaflatingstrap volgt, waarin de druk tot de adsorptiedruk wordt verlaagd en de kringloop wordt herhaald.

De werkwijze volgens de uitvinding is in het bijzonder geschikt voor het verwerken van hoogkokende aardoliefracties in de zware petroleum- en gasolietrajecten, dat wil zeggen met kookpunten van 163° tot 354° C en welke koolwaterstoffen met 10 tot 20 koolstofatomen in rechte keten bevatten in betrekkelijk belangrijke hoeveelheden van ongeveer 15 % of meer en in het bijzonder C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub> koolwaterstoffen met rechte keten.

De uitdrukking "aan het oppervlak geadsorbeerde koolwater-

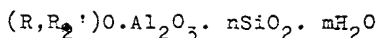
stoffen" omvat alle adsorptie, welke niet plaatsvindt in de zeef-  
 holten of kooien in het zeoliet-kristal. Onder deze uitdrukking  
 worden begrepen alle niet normale verbindingen, welke in de macro-  
 poriën van de zeef (de inter-kristallijne poriën) en die welke aan  
 het oppervlak geadsorbeerd zijn.

De werkwijze volgens de uitvinding is bijzonder goed bruik-  
 baar voor de productie van zeer zuivere normale alkanen met hoge  
 opbrengsten, waarbij de productie daarvan efficiënt en economisch is.

De uitvinding verschaft een verbeterde werkwijze voor het  
 behandelen van koolwaterstoffen, waarbij koolwaterstoffen met rechte  
 keten en met een betrekkelijk hoog moleculair gewicht met commercieel  
 aantrekkelijke opbrengsten uit mengsels van deze koolwaterstoffen en  
 koolwaterstoffen met niet rechte keten worden verkregen en welke  
 werkwijze in betrekkelijk korte tijd kan worden uitgevoerd.

Onder koolwaterstoffen "met rechte keten" worden alle  
 alifatische of acyclische koolwaterstoffen of koolwaterstoffen met  
 open keten begrepen, welke geen zijdelingse vertakkingen hebben.  
 Representatieve voorbeelden hiervan zijn normale alkanen en normale  
 alkenen, mono- en polyalkenen en ook alkynen met rechte keten.  
 Onder koolwaterstoffen met "niet rechte keten" worden aromatische en  
 naftenieke koolwaterstoffen, isoalkanen, isoalkenen en dergelijke  
 koolwaterstoffen gerekend.

De werkwijze volgens de uitvinding kan uitgevoerd worden  
 met ieder selectief adsorptiemiddel in vaste toestand, dat koolwater-  
 stoffen met rechte keten selectief adsorbeert en dat nagenoeg geen  
 koolwaterstoffen met niet rechte keten adsorbeert. De uitvinding kan  
 bijzonder goed uitgevoerd worden met een selectief-moleculaire-zeef-  
 adsorptiemiddel, dat bestaat uit bepaalde natuurlijke of synthetische  
 zeolieten of aluminiumsilicaten, zoals bijvoorbeeld een calciumalu-  
 miniumsilicaat, dat de eigenschappen van een moleculaire zeef heeft,  
 dat wil zeggen stof, welke opgebouwd is uit poreuze kristallen,  
 waarin de poriën van de kristallen moleculaire afmetingen en nage-  
 noeg gelijke grootte hebben. In het algemeen kunnen zeolieten om-  
 schreven worden als waterhoudende aluminiumsilicaten met de algemene  
 formule



waarin R een aardalkalimetaal zoals calcium, strontium of barium of zelfs magnesium kan zijn en waarin R' een alkalimetaal, zoals natrium, kalium of lithium is. In het algemeen behouden deze stoffen, wanneer zij ter verwijdering van nagenoeg alle water eruit, gedehydrateerd worden, hun kristallijne structuur en zij zijn bijzonder geschikt als selectieve adsorptiemiddelen.

Een bijzonder goed adsorptiemiddel in vaste vorm voor koolwaterstoffen met rechte keten is een calcium-aluminiumsilicaat, blijkbaar feitelijk een natriumcalcium-aluminiumsilicaat, dat door Linde Company onder de benaming Linde Molecular Sieve Type 5A of 5A-45 in de handel wordt gebracht. De kristallen van dit speciale calcium-aluminiumsilicaat hebben een poriëngrootte of opening van ongeveer 5 Å. Deze poriëngrootte is zodanig, dat koolwaterstoffen met rechte keten, zoals normale alkanen en normale alkenen ingelaten worden, terwijl koolwaterstoffen met niet rechte keten, dat zijn naftenieke, aromatische, isoalkaan en isoalkeen koolwaterstoffen geweerd worden. Dit speciale selectieve adsorptiemiddel is in verschillende afmetingen, zoals in de vorm van persstukjes met een doorsnede van 3,2 of 1,6 mm, of als een fijn verdeeld poeder met een deeltjesgrootte van 0,5 tot 5,0 micron verkrijgbaar. In het algemeen kan het selectieve adsorptiemiddel, dat bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt gebruikt, elke geschikte vorm of gedaante hebben; het kan korrelvormig, bolvormig of microbolvormig zijn.

De werkwijze volgens de uitvinding moet in de dampfase en onder in hoofdzaak isotherme omstandigheden worden uitgevoerd. De keuze van de speciale behandelingsomstandigheden, wordt bepaald door de aard van de naar de adsorptieinrichting gevoerde stroom, de grenzen, waartussen het aantal koolstofatomen in de aangevoerde stroom en in de stroom van het gewenste product ligt en tevens van de verdeling van het aantal koolstofatomen (relatieve hoeveelheden van elk aantal koolstofatomen) binnen deze grenzen, het gehalte aan koolwaterstof met rechte keten in de voedingsstroom en het gehalte van alkeen-, zwavel-, stikstof- en aromatische verbindingen in deze stroom. In het algemeen moet de voedingsstroom betrekkelijk arm zijn

aan alkenen, zwavel- stikstof- en aromatische verbindingen en de hoeveelheid van deze verontreinigingen kan gemakkelijk verminderd worden tot binnen aanvaardbare grenzen of deze verbindingen kunnen gemakkelijk verwijderd worden volgens in de techniek bekende werkwijzen, zoals bijvoorbeeld milde hydrogenisering, gepaard met mild katalytisch reformeren. Bovendien moet de voedingsstroom betrekkelijk vrij zijn van de koolwaterstoffen met een laag moleculair gewicht, zoals de ongeveer  $C_1$  tot  $C_5$  koolwaterstoffen, omdat deze lichte koolwaterstoffen het terugwinnen van het desorberende medium bemoeilijken.

De uitvinding wordt aan de hand van een tekening van een uitvoeringsvorm toegelicht. Deze tekening geeft een verwerkingsschema volgens deze uitvoeringsvorm weer.

In de tekening wordt een mengsel van betrekkelijk hoog-moleculaire koolwaterstoffen met rechte keten en met niet rechte keten in de dampfase door de leidingen 10 en 12 naar de onderkant van een adsorptievat 14 geleid, dat op hoge temperatuur en superatmosferische druk wordt gehouden en dat een bed bevat van synthetisch calcium-natrium-aluminiumsilicaat met  $5 \text{ \AA}$  structuur, zoals een Linde 5A-45 zeef. In het adsorptievat 14 worden de componenten met rechte keten uit het voedingsmengsel geadsorbeerd door het selectieve adsorptiemiddel. Uit de uitlaat van het vat 14 wordt door de leiding 16 een behandeld uitlopend mengsel, dat nu een aanmerkelijk verminderde hoeveelheid koolwaterstoffen met rechte keten bevat, opgevangen evenals desorberend medium, dat aanwezig is in de zeef-kooien uit een vroegere desorptie, waarna de uitlopende massa geleid wordt naar een fractioneringstoestel 18, waaruit een stroom van koolwaterstoffen met niet rechte keten afgevoerd wordt door een leiding 21, welke stroomproducten gevoerd kunnen worden naar een opslagvat, dat niet in de tekening is aangegeven, om gebruikt te worden als brandstof en een terug in te voeren desorberende stroom door de leiding 19, welke stroom teruggeleid kan worden naar de voedingsleiding voor de desorptie 40 door de leiding 23. Het desorberende medium, dat in de uit het adsorptievat stromende massa aanwezig is, wordt verkregen uit de voorgaande kringloop, waarbij tijdens de desorptie, een deel van het desorberende medium geadsorbeerd is door de zeefporiën, waaruit de

hoger moleculaire componenten met rechte keten verwijderd zijn.

Na afloop van de adsorptietrap, welke hierna uitvoerig zal worden beschreven, wordt de aanvoer in de leiding 10 naar het adsorptievat 14 onderbroken. In de drukaflatingstrap wordt de druk in het vat 14A afgelaten via de leidingen 26, 27 en 28 en het verzamelvat 54, dat op ongeveer atmosferische druk wordt gehouden. Wanneer het vat 14A de gewenste lage druk heeft bij de drukaflatingstrap, wordt begonnen met de zuiveringstrap. Bij de zuiveringstrap wordt een gasstroom als voeding voor het desorberen, aanwezig in de leidingen 40, 42 en 44 tegen de stroomrichting van de voedingsstroom 10 in naar vat 14A geleid en uit de zuiveringsinrichting komende stroom wordt daaruit weggevoerd door de leidingen 26, 27 en 28 en geleid naar het verzamelvat van gezuiverde producten 54. Aan het einde van de zuiveringstrap wordt begonnen met de trap van het weer onder druk brengen.

Bij het weer onder druk brengen wordt de stroom van het desorberende gas in het vat 14A door de leiding 44 weer voortgezet om de druk in het vat tot de gewenste desorptiedruk te laten oplopen. Wanneer deze gekozen desorptiedruk in vat 14A bereikt is, begint de desorptietrap.

Bij de desorptietrap wordt het desorberende medium in dampvormige toestand via de leidingen 40, 42 en 43 in het adsorptievat 14B, dat de koolwaterstofcomponenten met rechte keten, welke aan het selectieve adsorberende middel zijn geadsorbeerd, geleid. Ook hier is de stroomrichting van het desorberende gas tegengesteld aan de stroomrichting van de aanvoer naar de adsorptietrap.

De desorptiestroom in tegenstroomrichting (dat wil zeggen tegengesteld aan de stroom in het vat gedurende adsorptie) is zeer gewenst om bij te dragen tot het verdrijven van geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit het selectieve adsorptiemiddel.

De van het desorberen afkomstige stroom wordt aan het vat 14B onttrokken door de leiding 36 en geleid door de leidingen 38 en 39 naar de fractioneerinrichting 60, waarin het desorbaat en het desorberende gas afzonderlijk worden teruggewonnen. De geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten in het desorbaat worden gewonnen

uit de fractioneerinrichting 60 via de leiding 64. Het desorberende medium wordt teruggewonnen door de leiding 62 en kan naar leiding 40 worden teruggeleid om nogmaals gebruikt te worden.

Aan het einde van de desorptietrap wordt de druk in het vat 143 afgelaten om de lagere druk, welke bij het adsorberen gebruikt wordt weer te verkrijgen en de kringloop wordt herhaald door een aanvullende hoeveelheid verse voeding in vat 14 te leiden door de leidingen 10 en 12.

De adsorptietrap bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt zodanig uitgevoerd, dat daarbij de voedingsstroom in de dampfase is.

De gebruikte adsorptietemperatuur varieert met het soort te behandelen materiaal, het aantal koolstofatomen ervan en de gewenste reeks koolwaterstoffen, welke uit de voedingsmassa gewonnen moeten worden. Het is echter nodig om de adsorptietrap uit te voeren bij een temperatuur boven het dauwpunt van de dampvormige voedingsstroom om adsorptie van niet-geadsorbeerde koolwaterstoffen op het oppervlak van het selectieve adsorptiemiddel tot een minimum terug te brengen en ook om het vasthouden van de voedingsmassa in de zeefopeningen te verminderen. Een verder vereiste, dat bepalend is voor de bovengrens van de temperatuur is de noodzakelijkheid om kraken van de ingevoerde massa te voorkomen. Het is gebleken, dat om deze redenen een temperatuur tussen ongeveer  $300^{\circ}$  en  $360^{\circ}$  C bij het adsorberen, uitstekende afscheidingen verschaft.

Tijdens de adsorptietrap moet het adsorptievat op een positieve druk boven de atmosferische druk gehouden worden om het selectieve adsorptiemiddel in staat te stellen om een extra hoeveelheid van de koolwaterstoffen met rechte keten tijdens de adsorptietrap te adsorberen. Het is gebleken, dat door het adsorptievat onder een druk te houden van 0,7 tot 3,5 kg/cm<sup>2</sup> tijdens de adsorptietrap goede resultaten, ten aanzien van snelle adsorptie van adsorbeerbare componenten in de voedingsstroom door het selectieve adsorptiemiddel worden verkregen.

De voedingsstroom wordt in het adsorptievat geleid met een berekende snelheid en de invoer wordt voortgezet totdat het selectieve

adsorptiemiddel beladen is met normale componenten met rechte keten van de ingevoerde stroom.

Het inleiden van voedingsmassa wordt bij voorkeur voortgezet tot voorbij het verzadigingspunt van het adsorptiemiddel voor de normale componenten met rechte keten van de voeding en ook voorbij het punt, waarop de componenten met rechte keten van de voeding beginnen "door te breken" in de uit de adsorptie weggevoerde stroom (niet geadsorbeerde gedeelte van de voeding). De invoer van voeding in het adsorptievat wordt bij voorkeur beëindigd, wanneer er een "normale alkaan overslag" van tussen ongeveer 0,5 en 15 % is.

"Normale alkaan overslag" betekent de hoeveelheid n-alkanen in de voeding naar het adsorptievat, welke als overmaat ten opzichte van het totale gewicht de gewonnen normale alkanen bij de desorptie en de normale alkanen gewonnen in de stromen uit de drukontlading en de zuivering, in de adsorptietrap ingevoerd wordt. Het gebruik van het selectieve adsorptiemiddel met maximaal rendement is een belangrijke factor bij de werkwijze volgens de uitvinding, omdat daardoor de niet-volledige desorptie van de geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten in de daarop volgende desorptietrap wordt gecompenseerd. De "overslag" van 0,5 - 15 % is geschikt, omdat daarmee een uitstekend nuttig gebruik van de zeef in een korte behandelingstijd wordt verkregen.

Na het beëindigen van de adsorptietrap wordt de druk in het adsorptievat afgelaten tot een druk, welke lager is dan de adsorptiedruk. Deze drukaflatingstrap is nodig om een deel van de aan het oppervlak geadsorbeerde niet-normale koolwaterstoffen met rechte keten uit het selectieve adsorptiemiddel te verwijderen en ook om een begin te maken met het verwijderen van iets van het niet geadsorbeerde deel van de voedingsmassa uit het adsorptievat en speciaal uit de open ruimten tussen het selectieve adsorptiemiddel, terwijl verlies aan geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit de zeefporiën tot een minimum wordt teruggebracht.

De drukaflatingstrap wordt beëindigd, wanneer de adsorptiedruk verlaagd is tot ongeveer atmosferische druk en bij voorkeur tot 0 tot 0,7 kg/cm<sup>2</sup>. De drukaflatingstrap wordt uitgevoerd bij nagenoeg



gelijke temperatuur als die bij de adsorptietrap.

Na het beëindigen van de drukaflatingstrap wordt met een zuiveringstrap begonnen, waarbij als zuiveringsmedium een dampvormige stroom van het materiaal wordt gebruikt dat daarna gebruikt wordt als desorberend medium. De zuiveringstrap wordt uitgevoerd bij nagenoeg dezelfde/verminderde druk, welke bij de drukaflatingstrap werd verkregen. Bij de zuiveringstrap wordt een stroom van het dampvormige desorptiemedium in het adsorptievat geleid in tegenstroom met de stroom van de voedingsmassa daarheen. Het zuiveringsmedium verwijdert het overgebleven deel van de voedingsmassa uit het adsorptievat en de aan het oppervlak geadsorbeerde componenten met niet rechte keten uit het selectieve adsorptiemiddel. Bij de zuiveringstrap is het noodzakelijk om het zuiveringsmedium in dampvormige toestand te houden voor een doeltreffende werking en de doorvoersnelheid (LHSV) ervan op een waarde van 50 tot 1000 volumina damp per uur per volume adsorptiemiddel en het zuiveringsvolume op een waarde van 0,1 tot 10 volumina, waarbij de verhouding van zuiveringssnelheid en zuiveringsvolume tussen 40 en 7000 ligt om verwijdering van componenten met rechte keten van de voedingsstroom, welke in de poriën geadsorbeerd zijn zo klein mogelijk te houden en om verwijdering van de aan het oppervlak geadsorbeerde of in het bed ingesloten verontreinigende componenten zo groot mogelijk te maken. Met de uitdrukking "zuiveringsvolume" wordt bedoeld de hoeveelheid zuiveringsmedium in de uit de zuiveringsinrichting komende stroom per kringloop en het "zuiveringsvolume" is equivalent met één volume damp, dat verplaatst wordt (onder zuiveringsomstandigheden) van het totale volume dat door het zeef-bed wordt ingenomen. Zeer doelmatige zuiveringen worden uitgevoerd met een doorvoersnelheid van 170 - 680 LHSV en een zuiveringsmediumvolume van 0,2 tot 6,0, wanneer het gewenst is om een product te verkrijgen met een zeer hoog gehalte aan n-paraffinen. De uit de zuiveringstrap komende stroom bestaande uit zuiveringsmedium, niet geadsorbeerde voedingsmassa en aan het oppervlak geadsorbeerde bestanddelen van de voedingsmassa samen met wat geadsorbeerde n-paraffinen, welke uit de zeefporiën verdreven zijn door het zuiveringsgas, wordt teruggeleid naar de leiding met de verse voeding, als aanvul-

/- temperatuur als die van de adsorptie- en drukaflatingstrap en onder de

lende stroom naar het adsorptievat. Door de uit de zuiveringsinrichting komende stroom op deze wijze te leiden, kunnen normale koolwaterstofcomponenten met rechte keten uit de voeding, welke uit de moleculaire zeef tijdens de zuiveringstrap verwijderd waren, weer door de zeef geadsorbeerd worden. Bovendien gaan de normale paraffinen in de uit de zuiveringsstroom komende stroom, voor de werkwijze niet verloren.

Na het beëindigen van de zuiveringstrap wordt het vat weer teruggebracht tot de desorptiedruk, welke ongeveer 0,77 tot 5,25 kg/cm<sup>2</sup> overdruk en bij voorkeur ongeveer 0,07 tot 1,75 kg/cm<sup>2</sup> boven de hoogste druk in het vat met de moleculaire zeef tijdens de adsorptietrap is. Deze weer onder druk brengingstrap is nodig om een snellere desorptie van de in de poriën geadsorbeerde componenten met rechte keten uit het adsorptiemiddel te verkrijgen en om verdrijving van deze componenten uit de zeef door het desorptiemedium bij de desorptietrap te vergemakkelijken. De desorptiedruk wordt verkregen door de stroom uit de zuiveringsinrichting naar het verzamelvat 54 via de leiding 28 te onderbreken, terwijl het stromen van zuiveringsgas in het adsorptievat wordt voortgezet. De stroomsnelheid van het desorberende gas in het adsorptievat is ongeveer 0,25 - 3 LHSV om de in de poriën van de zeef geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit de zeef te verwijderen. De uit het desorptievat komende stroom, welke bestaat uit een mengsel van gedesorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten en desorptiemedium wordt uit het adsorptievat gewonnen en verder behandeld om afzonderlijk het desorptiemedium en de gedesorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten te winnen.

Het desorptiemedium, dat bij de desorptietrap wordt gebruikt is in samenstelling in hoofdzaak gelijk aan het zuiveringsmedium. Door gebruik van dezelfde koolwaterstofsamenstelling als zuiverings- en als desorptiemedium, wordt de moeilijkheid van verontreiniging van het product door andere koolwaterstoffen vermeden, terwijl tevens de voor de werkwijze benodigde inrichtingen eenvoudiger kunnen zijn. De keuze van een geschikt desorptiemedium voor gebruik bij de uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding wordt in hoofdzaak bepaald door de samenstelling van de verse voedingsmassa, de opbrengst

hieruit en de gewenste verdeling van het aantal koolstofatomen in het product. In het algemeen is gebleken, dat de gunstigste resultaten worden verkregen, indien het desorptiemedium een samenstelling heeft, welke in hoofdzaak bestaat uit een koolwaterstof met rechte keten of een mengsel van koolwaterstoffen met rechte keten met gemiddeld 1 tot 3 koolstofatomen minder dan de lichtste koolwaterstof met rechte keten in de verse aanvoer naar het adsorptievat. Door een verschil in het aantal koolstofatomen van ongeveer 1 tot 3 tussen de media voor zuivering en desorptie en de lichtste component van de verse aanvoermassa aan te houden, is doeltreffende en snelle desorptie bij de werkwijze volgens de uitvinding mogelijk, terwijl bovendien een gemakkelijke scheiding van het desorptiemedium uit de stroom met het gewenste product door fractioneren wordt verkregen. Het is gebleken, dat het voorkeur verdient om bij de behandeling van  $C_{10}$ - $C_{15}$  charges een zuiverings-desorptiemedium te gebruiken, dat ongeveer 80 % normaal heptaan bevat. Bij de verwerking van zwaardere charges, bijvoorbeeld  $C_{14}$  -  $C_{20}$  bevattende charges, is gebleken dat een desorptiemedium samengesteld uit  $C_{10}$  -  $C_{12}$  componenten met rechte keten uitstekende resultaten geeft.

Bij de werkwijzen volgens de huidige stand van de techniek is gewoonlijk de desorptietrap de bepalende factor van de duur van het gehele procédé tengevolge van de lange tijd, welkenodig is voor het tot stand brengen van verdrijving van de geadsorbeerde bestanddelen uit de poriën van de moleculaire zeef.

De werkwijze volgens de uitvinding maakt het mogelijk om de desorptie-duur van bestaande werkwijzen te verkorten door de combinatie van (a) het gebruik van een desorptiemedium in de dampfase, dat zelfs een absorbeerbare normale paraffine koolwaterstof en/of een mengsel van normale paraffine koolwaterstoffen is, (b) een stroomsnelheid van het desorptiemiddel van 0,25 tot 3 LHSV en (c) bovendien het beëindigen van de desorptietrap, wanneer ongeveer 30 - 50 % van de in de poriën geadsorbeerde koolwaterstofcomponenten met rechte keten zich nog in de zeef-poriën bevinden. Een dergelijke desorptie zal de desorptie van de geadsorbeerde componenten met rechte ketens mogelijk verbeteren. Het is gebleken, dat bij een desorptietemperatuur van

ongeveer 345° C bij gebruik van een n-heptaan desorptiemedium bij het desorberen van n- C<sub>10</sub> - C<sub>15</sub>- componenten uit de poriën van het adsorptiemiddel, bij een stroomsnelheid van het desorptiemiddel van ongeveer 2,0 LHSV, in volumina vloeibaar desorptiemiddel/uur/volume adsorptiemiddel, de geadsorbeerde bestanddelen in ongeveer 12 - 28 minuten voor 50 - 70 % verdreven kunnen worden; bij een 0,6 LHSV in ongeveer 40 tot 81 minuten.

Bij de desorptietrap volgens de uitvinding, geschiedt de stroming van het desorptiemedium in de adsorptiezone bij voorkeur in tegenstroom met de verse voedingscharge, welke bij voorkeur opwaarts is gericht. Door op deze wijze te werken worden de lichtere koolwaterstofcomponenten met rechte keten van de in de poriën van het adsorptiemiddel tijdens de adsorptietrap geadsorbeerde charge, het eerst gedesorbeerd en deze helpen op hun beurt weer het desorptiemedium bij het desorberen van de geadsorbeerde zwaardere koolwaterstofcomponenten met rechte keten dichter bij het uitlaateinde voor het desorptieproduct van het vat. Beëindiging van de desorptie na bijna volledige verdrijving van de geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit de zeef-poriën maakt het mogelijk, dat de desorptietijd belangrijk wordt verkort, en wel in de orde van grootte van 50 tot 95 %. Bovendien kan de verwerkingssnelheid van de charge aanzienlijk verhoogd worden, wat ten gevolge heeft, dat een groter aantal charges per werkdag kan worden behandeld en dat meer product verkregen wordt.

Bij het beëindigen van de desorptietrap wordt de druk in het adsorptievat verminderd tot de adsorptiedruk en de kringloop wordt herhaald.

Ofschoon om wille van de eenvoud de uitvoerige beschrijving van de werkwijze volgens de uitvinding gericht is op een bewerking in een enkel vat, kan volgens de uitvinding op overeenkomstige wijze met meer vaten gewerkt worden, waarbij een of meer afzonderlijke vaten worden gebruikt voor elk van de voornaamste trappen van de werkwijze, zoals de trappen van adsorptie, zuivering en desorptie, terwijl in een ander stel vaten wordt geregenereerd. Een periodieke regeneratie van het selectieve adsorptiemiddel is nodig voor het herstellen van de werkzaamheid ervan, na lang in werking te zijn geweest. Hiervoor

kunnen in de techniek bekende regeneratiewijzen worden toegepast, zoals bijvoorbeeld de werkwijze, welke in het Amerikaanse octrooi 2.908.639 is beschreven.

De werkwijze volgens de uitvinding is in hoofdzaak een op tijd afgestelde kringloop-werkwijze. Het is gebleken, dat gunstige resultaten verkregen kunnen worden, indien de adsorptietrap uitgevoerd wordt in ongeveer een derde van de totale behandelingstijd, terwijl de rest van de tijd nodig is voor de overige bewerkingstrappen, zoals drukaflaten, zuiveren, weer onder druk brengen, desorberen en weer onder druk brengen. In het algemeen is gebleken, dat bij het verwerken van charges van het gasolie-type om hieruit de koolwaterstofcomponenten met rechte keten te winnen, het volgende tijdschema gunstig is: adsorptie 7,5 minuut; druk aflaten 0,50 minuut; zuiveren 3,0 minuut; weer onder druk brengen 0,50 minuut, desorberen 11 minuten, een totale kringloop dus van 22,5 minuten.

Onder bepaalde omstandigheden, waarbij tengevolge van de eigenschappen van de voedingsmassa, de verdeling van het aantal koolstofatomen van het koolwaterstofproduct met rechte keten, het gebruikte desorberende medium enz., de desorptietijden zeer kort zijn, is het gunstiger om de adsorptietrap in ongeveer de helft van de totale behandelingstijd uit te voeren, waarbij de overige tijd wordt ingenomen door de trappen van drukaflaten, zuiveren, weer onder druk brengen, desorberen en druk aflaten. Onder deze omstandigheden is het volgende tijdschema gunstig: adsorptie 6,5 minuut, drukaflating 0,5 minuut, zuivering 0,5 minuut, weer onder druk brenging 0,5 minuut, desorptie 5,0 minuut; derhalve een totale kringloopduur van 13 min.

De werkwijze volgens de uitvinding kan met drie zeefbakken per systeem worden uitgevoerd en hierbij zal de adsorptietijd ongeveer een derde van de kringloopduur bedragen, terwijl de rest van de tijd door de overige behandelingstrappen in beslag wordt genomen. In een systeem met twee bakken bedraagt de adsorptietijd ongeveer de helft van de totale kringloopduur.

Het is bijzonder gunstig om de desorptietrap volgens de uitvinding op de volgende wijze uit te voeren:

In de adsorptietrap zijn de leidingen 26,36,41,43 en 44 in

gesloten stand. Bij het beëindigen van de adsorptietrap wordt de afsluiter in de leiding 41 geopend, waardoor het desorptiemedium, dat onder druk en bij hoge temperatuur in de leidingen 40 en 41 gehouden wordt, om het adsorptievat heen geleid kan worden. Tegelijkertijd wordt de afsluiter in de leiding 26 geopend, om de druk in het adsorptievat 14A (bij de zuiveringskringloop) te verminderen. Daarna wordt de afsluiter in de leiding 44 geopend, om een stroom desorptiemiddel in vat 14A voor de zuiveringstrap toe te laten. Na afloop van de zuiveringstrap, wordt het vat weer onder druk gebracht door de stroom desorptiemedium in het vat, totdat de desorptiedruk weer is bereikt. De afsluiters in de leidingen 41 en 44 worden vervolgens gesloten en de afsluiters in de leidingen 43 en 46 worden nagenoeg gelijktijdig met het sluiten van de afsluiters in de leidingen 41 en 44 geopend. Na het beëindigen van de desorptietrap worden de afsluiters in de leidingen 43 en 36 gesloten. Door te werken met deze volgorde van schakeling van de afsluiters wordt de opbrengst van zeer zuivere normale paraffinen verhoogd, zonder dat het zeefbed beschadigd wordt door drukveranderingen tijdens dit deel van de kringloop. Door deze uitvoeringsvorm kunnen tevens geringe verplaatsingen van zuiveringsvolume gedurende de zuiveringstrap worden toegepast en het verlies aan geadsorbeerde normale paraffinen uit de zeef-poriën tijdens de zuiveringskringloop wordt bij deze uitvoeringsvorm tot een minimum teruggebracht.

Het is gebleken, dat het bij de uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding nuttig is om een systeem met drie zeef-bakken te gebruiken, onder omstandigheden, waarbij een betrekkelijk lange desorptietijd nodig is, waarbij een zeefbak in de adsorptietrap en de twee overige bakken in de desorptiekringloop (waaronder de trappen van drukaflating, zuivering, weer op druk brengen en desorptie begrepen worden) zijn betrokken.

Door te werken met twee bakken bij de desorptiekringloop is het mogelijk om een lagere doorstroomsnelheid "space velocity" van het desorptiemedium te gebruiken, omdat de beschikbare desorptietijd bij een gegeven totale kringlooptijd verlengd wordt. Onder de gunstige resultaten, welke door op deze wijze te werken worden

verkrege, vallen ook verhoogd nuttig gebruik van moleculaire zeef bij een bepaalde desorptiegraad of een kleinere behoefte aan desorptie-medium bij dezelfde desorptiegraad. Het is nodig om de desorptie van de twee zeefbakken bij de desorptiekringloop parallel te gebruiken, om readsorptie van de gedesorbeerde normale paraffinen bij de inlaat van de tweede zeefbak te verhinderen. Reeks-desorptie in de zeefbakken moet om deze reden vermeden worden. De uitvinding wordt aan de hand van enige voorbeelden toegelicht.

#### Vergelijkend Voorbeeld A

Een hydro-behandelde gasoliefractie met een kooktraject van  $260^{\circ}$  tot  $301^{\circ}$  C, welke 22,1 %  $C_{14}$  -  $C_{18}$  koolwaterstoffen met rechte keten bevat, wordt bij een temperatuur van ongeveer  $350^{\circ}$  C en een overdruk van ongeveer 0,84 kg/cm<sup>2</sup> en met een toevoersnelheid van 2400 cm<sup>3</sup>/h in het ondereinde van een adsorptievat geleid van 109 cm lang en 7,6 cm diameter, met een inwendig volume van ongeveer 6 liter en waarin ongeveer 3,95 kg uit geextrudeerde delen van 1,6 mm bestaand selectief moleculaire zeef-adsorptiemiddel, dat onder de naam Linde Molecular Sieve Type 5A-45 in de handel wordt gebracht, aanwezig is. Uit het andere einde van het vat wordt een adsorptie-effluentstroom gewonnen, in hoofdzaak bestaande uit  $C_{14}$  -  $C_{18}$  koolwaterstoffen met niet rechte keten met een kleine hoeveelheid  $C_{14}$  -  $C_{18}$  koolwaterstoffen met rechte keten en wat desorptiemedium. De teruggewonnen adsorptie-effluent wordt gefractioneerd en de  $C_{14}$  -  $C_{18}$  koolwaterstoffen met niet rechte keten worden afzonderlijk gewonnen. In het adsorptievat absorbeert het selectieve absorptiemiddel de koolwaterstofcomponenten met rechte keten van de voeding, totdat een totale tijd van 39,4 minuten is verlopen. Op dit tijdstip is een overmaat van 10 % koolwaterstoffen met rechte keten in het adsorptiemiddel aanwezig. De aanvoer naar het adsorptievat wordt afgebroken en in het vat wordt de druk afgelaten tot ongeveer 1,0 kg/cm<sup>2</sup> overdruk in 0,5 minuut. Nadat de verlaagde zuiveringsdruk is bereikt wordt een zuiveringsstroom van het zuiveringsmedium in dampvorm, dat uit 98,2 % n-undecaan en voor de rest uit koolwaterstoffen met niet rechte keten bestaat met een kooktraject van  $184^{\circ}$  -  $202^{\circ}$  C, in tegenstroomrichting tot die van de, ingevoerde lading in het adsorptievat geleid. De doorstroming van

zuiveringsmedium wordt gedurende 7,7 minuut voortgezet en op dit tijdstip zijn 3,2 reinigingsvolumina gebruikt. De reinigings-effluent, welke in hoofdzaak bestaat uit reinigingsmedium en een kleine hoeveelheid aan het oppervlak geadsorbeerde stoffen en geadsorbeerde  $C_{14}-C_{18}$  koolwaterstoffen met rechte keten, welke uit de poriën van het selectieve adsorptiemiddel zijn verwijderd, wordt door een koeler-verzamelvat geleid om de druk en de temperatuur van de effluent te verlagen tot een waarde van ongeveer 0,07 kg/cm<sup>2</sup> en 35° C.

Na de zuiveringsperiode van 7,7 minuut wordt de stroom reinigings-effluent uit het adsorptievat onderbroken. Het desorptiemedium, dat dezelfde samenstelling heeft als het zuiveringsmedium, wordt door het adsorptievat geleid in dezelfde richting als het reinigingsmedium, derhalve in tegenstroomrichting ten opzichte van de voeding tijdens de adsorptietrap, met een doorvoersnelheid LHSV van 0,6 volume/h/volume adsorptiemiddel, teneinde het vat weer onder een desorptiedruk van 1,05 kg/cm<sup>2</sup> overdruk te brengen. Het weer onder druk brengen is in ongeveer 0,6 minuut voltooid. De doorstroming van desorptiemedium wordt voortgezet gedurende de rest van de 70 minuten durende desorptietrap. Er wordt een desorptie-effluent gewonnen, welke bij latervolgende scheiding de volgende fracties oplevert:  $C_{14} - C_{18}$  koolwaterstoffen met rechte keten en het desorptiemedium. Het zeefrendement bedraagt 0,481 kg  $C_{14} - C_{18}$  koolwaterstoffen dat per dag per kg moleculaire zeef wordt geproduceerd met een zuiverheid van 98,3 %.

De stroom desorptiemedium naar het adsorptievat wordt onderbroken, wanneer 90 % van de in de poriën geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit de zeefporiën zijn verwijderd.

#### Vergelijkend Voorbeeld B

De werkwijze van het vergelijkende voorbeeld A wordt herhaald, behalve dat de desorptieperiode nu 45 minuten is, waarbij 80 % van de geadsorbeerde  $C_{14} - C_{18}$  koolwaterstoffen met rechte keten worden gedesorbeerd.

Het zeefrendement is 0,519, hetgeen slechts een toename van 7,9 % ten opzichte van de waarde van het vergelijkende voorbeeld A betekent.



### Voorbeelden I-III

De werkwijze van het vergelijkende voorbeeld A wordt herhaald in elk van deze voorbeelden met uitzondering van het volgende:

5 Voorbeeld I - een desorptieperiode van 29 min. voor 70 % desorptie,  
 Voorbeeld II - een desorptieperiode van 19 min. voor 60 % desorptie,  
 Voorbeeld III - een desorptieperiode van 12 min. voor 50 % desorptie.

De zeefrendementen waren respectievelijk 0,538, 0,549 en 0,545, hetgeen een verhoging betekent van respectievelijk 11,9 %, 14,1 % en 13,1 % ten opzichte van de benuttingswaarde van het vergelijkende voorbeeld A.

### Vergelijkend Voorbeeld C

De werkwijze van het vergelijkende voorbeeld A wordt herhaald, behalve dat de desorptietijd 7 minuten is voor het desorberen van slechts 40 % van de geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten.

15 De waarde van het zeefrendement is 0,504.

Uit het vergelijkende voorbeeld C blijkt, dat de desorptie van slechts 40 % van de geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten onbevredigend is, omdat de benuttingswaarde slechts 4,8 % hoger is dan de met het vergelijkende voorbeeld A verkregen benuttingswaarde.

20 Bovendien is werken met een desorptie van slechts 40 % ondoelmatig, omdat het er uit voortvloeiende verlies aan zeefcapaciteit zwaarder weegt dan de winst in de duur van de kringloop.

Het is gebleken, dat het bij het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding gunstig is om het desorberen van geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten tot een percentage van 50 tot 70

25 voort te zetten en in het bijzonder tot 55 à 65 %.

Tenzij anders is aangegeven zijn alle percentages in deze beschrijving gewichtspercentages.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het scheiden van een stroom  $C_{10} - C_{20}$  koolwaterstoffen met rechte keten uit een mengsel van  $C_{10} - C_{20}$  koolwaterstoffen met rechte en koolwaterstoffen met niet rechte keten in de dampvorm door adsorptie op een selectief moleculaire zeef-  
5 adsorptiemiddel en desorptie van de geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit het adsorptiemiddel, m e t h e t k e n m e r k, dat het dampvormige mengsel bij een hoge temperatuur en super-atmosferische druk in een adsorptiezone wordt geleid teneinde adsorptie van de koolwaterstof-componenten met rechte keten door  
10 het selectieve moleculaire zeef adsorptiemiddel tot stand te brengen, een effluent uit de adsorptiezone, bestaande uit de koolwaterstof-componenten met niet rechte keten van het verkregen behandelde mengsel wordt afgevoerd, de druk in de adsorptiezone wordt afgelaten, en een zuiveringsstroom van een desorptiemedium,  
15 dat in hoofdzaak bestaat uit koolwaterstoffen met rechte keten met een lager moleculairgewicht dan de lichtste component van het ladingsmengsel in de adsorptiezone, waarvan de druk is afgelaten, in een zuiveringstrap wordt geleid, ter verwijdering van aan het oppervlak van het adsorptiemiddel geadsorbeerde componenten van  
20 de lading, de adsorptiezone weer onder druk wordt gebracht tot een druk, welke groter is dan de adsorptiedruk, een desorptiemedium in gasvormige toestand met dezelfde samenstelling als het zuiveringsmedium voor een desorptietrap wordt ingeleid om verwijdering van de geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten uit het  
25 selectieve adsorptiemiddel tot stand te brengen, waarbij de desorptietrap wordt beëindigd, wanneer 50 tot 70 % van de geadsorbeerde koolwaterstoffen met rechte keten in de poriën van het selectieve adsorptiemiddel door het desorptiemedium zijn verwijderd en dat vervolgens de kringloop wordt herhaald.
- 30 2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat het selectieve moleculaire zeef adsorptiemiddel een Type 5A structuur heeft.

3. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat de desorptie-druk ten minste 0,07 tot 1,75 kg/cm<sup>2</sup> hoger is dan de hoogste druk in de adsorptiezone tijdens de adsorptietrap.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat de drukaflatingstrap wordt beëindigd, wanneer de adsorptie-druk afgenomen is tot 1 tot 0,7 kg/cm<sup>2</sup> overdruk.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk, dat het gasvormige zuiveringsmedium grotendeels bestaat uit koolwaterstoffen met rechte keten met ongeveer 1 tot 3 koolstofatomen minder dan de lichtste component van de verse voeding naar de adsorptiezone.
6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk, dat de stroom zuiveringsmedium tussen 0,1 en 10 zuiveringsvolumina is.
7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, met het kenmerk, dat de doorvoersnelheid van het desorptiemedium ongeveer 0,25 tot 3 LHSV bedraagt.
8. Werkwijze volgens conclusies 1 - 7, met het kenmerk, dat de voeding naar de adsorptiezone bestaat uit een mengsel van C<sub>13</sub> - C<sub>20</sub> koolwaterstoffen, terwijl het zuiverings-desorptiemedium in hoofdzaak uit normaal heptaan bestaat.
9. Werkwijze volgens conclusies 1 - 7, met het kenmerk, dat de voeding naar de adsorptiezone bestaat uit een mengsel van C<sub>13</sub> - C<sub>20</sub> koolwaterstoffen, terwijl het zuiverings-desorptiemedium grotendeels bestaat uit ten minste één koolwaterstof met rechte keten met 10 tot 12 koolstofatomen of mengsels van C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub> koolwaterstoffen.
10. Werkwijze volgens conclusies 1 - 9, met het kenmerk, dat de adsorptietrap wordt beëindigd wanneer de adsorptiezone een normale koolwaterstof-overmaat van ongeveer 0,5 tot 15 % bevat.
11. Werkwijze volgens conclusies 1 - 10, met het kenmerk, dat de adsorptie-effluent, welke een verminderde hoeveelheid kool-

waterstoffen met rechte keten en de uit het selectieve adsorptie-  
middel gedesorbeerde lichtere koolwaterstoffen met rechte keten  
bevat, wordt gefractioneerd, waarbij de lichtere koolwaterstoffen  
met rechte keten worden gewonnen en als een deel van het  
desorptiemedium tijdens de desorptietrap worden gebruikt.

5

